

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-204294

(43)Date of publication of application : 04.08.1998

(51)Int.Cl.

C08L 83/04

B60R 21/16

C08K 5/54

(21)Application number : 09-013572

(71)Applicant : TOSHIBA SILICONE CO LTD

(22)Date of filing : 28.01.1997

(72)Inventor : TAKANASHI MASANORI

(54) EMULSION SILICONE COMPOSITION AND AIR BAG

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition having an excellent safety, coatability and adhesivity to a base cloth for air bag without using an organic solvent by using a film-forming silicone emulsion and an organoalkoxysilane containing ureido group, etc., as essential components.

SOLUTION: The objective composition is produced by using (A) 100 pts.wt. of a film-forming silicone emulsion in terms of non-volatile component and (B) 0.1-20 pts.wt. of an organoalkoxysilane containing ureido group or its partial hydrolytic condensate. An air bag is produced by sewing an air bag base cloth having a cured coating film of the composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3664831

[Date of registration] 08.04.2005

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-204294

(43)公開日 平成10年(1998)8月4日

(51)Int.Cl.[®]
C 0 8 L 83/04
B 6 0 R 21/16
C 0 8 K 5/54

識別記号

F I
C 0 8 L 83/04
B 6 0 R 21/16
C 0 8 K 5/54

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全8頁)

(21)出願番号 特願平9-13572

(71)出願人 00022111
東芝シリコーン株式会社

(22)出願日 平成9年(1997)1月28日

東京都港区六本木6丁目2番31号
(72)発明者 高梨 正則
東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シリコーン株式会社内
(74)代理人 弁理士 古谷 肇 (外3名)

(54)【発明の名称】 エマルジョン型シリコーン組成物およびエアバッグ

(57)【要約】

【課題】 各種の基材、特にエアバッグ基布に対して、優れた接着性を有し、水の除去により機械的特性に優れ、柔らかい感触を有するエラストマー状物質の皮膜を形成し得るエマルジョン型シリコーン組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 皮膜形成性シリコーンエマルジョン；不揮発分に換算して100重量部、及び(B)ウレアイト基含有オルガノアルコキシシラン又はその部分加水分解・縮合物；0.1～20重量部を含有するエマルジョン型シリコーン組成物。

【特許請求の範囲】

- 【請求項1】(A) 皮膜形成性シリコーンエマルジョン
不揮発分に換算して 100重量部
(B) ウレイド基含有オルガノアルコキシシンラン又はその部分加水分解・縮合物 0.1 ~ 20重量部
を含有することを特徴とするエマルジョン型シリコーン組成物。

【請求項2】請求項1記載のエマルジョン型シリコーン組成物の硬化皮膜を形成したエアバッグ基布を縫製してなるエアバッグ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、環境衛生上問題のある有機溶剤を使わずに、環境及び人体に対して良好な安全性を有し、各種コーティング方法に対応した粘度調整が容易であり、塗工性に優れ、特にエアバッグ用基布に対する接着性に優れ、表面のタック感の少ないゴム硬化皮膜を形成することのできるエマルジョン型シリコーン組成物、及び該組成物の硬化皮膜を形成したエアバッグ基布を縫製してなるエアバッグに関する。

【0002】

【発明の技術的背景とその問題点】近年、自動車の座席前方に備えられる安全装置として、いわゆるエアバッグ装置が広く用いられるようになった。このエアバッグ装置は、袋状のエアバッグと、自動車に与えられる衝撃を感じるセンサと、このセンサによってエアバッグ内に瞬時にガスを送り込んでエアバッグを膨張させるインフレータとから構成されている。上記エアバッグは、通常時はハンドル等の内部に折り畳まれて収納されているが、自動車が衝突事故等によって強い衝撃を受けると、ダッシュボードフロアやフロントフロアのセンターに配置されているセンサがその衝撃を感じし、上記インフレータにおいてアジ化ナトリウムなどを主成分とするガス発生剤を反応させて窒素ガスを発生させるとともに、ここの窒素ガスを上記エアバッグ内に送り込んでエアバッグを瞬時に膨張させるようになっている。すなわち、エアバッグ装置は、自動車事故発生の際の衝撃を感じてエアバッグを瞬時に膨張させ、この膨張させたエアバッグにより、自動車事故発生時における乗員への衝撃を効果的に緩和して乗員の身体を保護するという重大な役割を有しているものである。一般に、このようなエアバッグ装置のエアバッグは、ナイロン樹脂等の合成樹脂からなる織布の一方の面側（エアバッグの内面側となる方）にクロロブレンゴム（特開昭49-55028号公報）やシリコーンゴム皮膜（特開平2-270654号公報）が形成された布材を所定の形状に裁断し、得られた複数枚の基布を袋状に縫製したものである。また、上記袋体の内面に形成されている皮膜は、織布に気密性を付与するとともに、エアバッグが展開する瞬間、エアバッグ内に一気に圧入される高溫のガスにナイロン織布が直接曝露されるのを

防いでナイロン樹脂が溶融劣化するのを防止し、延いては高溫ガスから乗員を保護する機能を有するものである。従って、この皮膜には、ある程度の耐熱性が要求される。一方、エアバッグは、通常時は、折り畳まれてハンドル内等に収納しておく必要があり、またその収納部分の省スペース化が望まれていることから、なるべくコンパクトに折り畳むことが可能なものであることが望ましい。また車両等の衝突の際に発生する火災や爆風の影響を避けるために、エアバッグには難燃性を付与する必要がある。このため、クロロブレンゴムに比べ耐熱性及び難燃性の付与が容易なシリコーンコーティング剤が注目を集めようになつた。

【0003】シリコーンコーティング剤としては、シリコーンゴムを補強剤、難燃剤、接着助剤等とともにトルエン、キシレン等の有機溶剤で希釈した有機溶剤系のコーティング剤が知られているが、有機溶剤による人体及び環境などへの影響から、近年は有機溶剤の使用が規制される傾向にある。また有機溶剤を使用せず、低粘度のシリコーンを使用して、無溶剤型としたシリコーンコーティング剤も知られているが、重合度の低いシリコーンを使用するため、エアバッグのコーティング皮膜に要求される十分な機械的強度を付与することが難しいという問題があった。さらに、これらのコーティング剤では、得られる硬化皮膜の粘着性が大きく、コーティング面同士がブロッキングしやすいという問題点もあった。このため、皮膜形成タイプのエマルジョン型シリコーン組成物をエアバッグ用コーティング剤として使用することが検討されている。これまで、水分を除去した後に、エラストマー状物質を形成するシリコーン水性エマルジョン組成物としては、各種のものが知られている。例えば、特公昭38-860号公報には、分子鎖両末端が水酸基で封鎖されたポリジオルガノシロキサン、ポリオルガノハイドロジェンシロキサン、ポリアルキルシリケートおよび脂肪酸のスズ塩から構成されたものが、特公昭57-57063号公報には、分子鎖両末端が水酸基で封鎖されたポリジオルガノシロキサン、3官能以上のシランおよび脂肪酸のスズ塩から構成されたものが、特公昭58-17226号公報には、分子鎖両末端がビニル基で封鎖されたポリジオルガノシロキサン、ポリオルガノハイドロジェンシロキサンおよび白金化合物から構成されたものが、また、特開昭54-131661号公報には、環状オルガノシロキサンと官能基結合オルガノアルコキシシンランとを乳化重合したものなどが提案されている。また、さらにこれらの組成物から得られる硬化皮膜の機械的強度を改善するため、補強材としてコロイダルシリカを添加すること（特開昭54-52160号公報、特開昭56-36546号公報参照）が知られており、さらにコロイダルシリカの補強性を改善するために、コロイダルシリカのコアとポリオルガノシロキサンのシェルからなるコア-シェル体を調製し、これと配合してエマルジョン型シリコーン組成物を得る

ことも知られている（特開平3-281536号公報、特開平3-281537号公報、特開平3-281538号公報、特開平3-281538号公報参照）。しかししながら、一般にエマルジョン型シリコーン組成物は、プラスチックなどの基材に対する良好な接着性を得ることが難しく、特にエアバッグのコーティング皮膜に要求される強度及び接着性を得るには、さらに改善が必要であった。このため、エマルジョン型シリコーン組成物の接着性向上剤として、一般に知られる各種の官能基含有オルガノシリコサン、特にエアバッグの基材としてよく使用される6,6-ナイロンとの接着性に効果があり、工業的な入手が容易であり、エマルジョンへの分散も良好に行える。アミノ基やエポキシ基などを含有する水溶性のアルコキシランを配合することが考えられる。しかしながら、エポキシ基含有アルコキシラン等は接着性向上の効果が小さく、多量に配合する必要があるため、そのシリコーン組成物をコートしたエアバッグ基布がもろくて固いものとなり、エアバッグをハンドル等に格納した際に、基布を小さく折り畳むことが困難となったり、コート面にひび割れが生じ、エアがもれてバッグが十分に膨らまないなどの問題があった。また、バッグとして膨らんだ際に基布が固いために、人間の顔に擦り傷を生じさせ易くなるなどの心配もあった。一方、アミノ基含有アルコキシランは、エマルジョン中ではアルカリ性を示すために、アルコキシランの重結合を促進させる作用があり、エマルジョンの増粘やゲル化を速め、作業性が著しく悪化したり、含有するアミノ基によってエアバッグ用基布を劣化させるおそれがあるという問題があった。

【0004】

【発明の目的】本発明は、各種の基材、特に6,6-ナイロンなどのエアバッグ基布に対して、優れた接着性および柔軟性を有する硬化皮膜を形成し、エアバッグ基布などの基材の物理的特性を劣化させることなく、また有機溶剤を使用せず、水の除去により機械的特性に優れたエラストマー状物質の皮膜を形成し得るエマルジョン型シリコーン組成物、及びその硬化皮膜を形成したエアバッグを提供することを目的とする。

【0005】

【発明の構成】本発明者は、上記目的を達成するべく貌意検討した結果、硬化皮膜を形成し得る水性エマルジョン型シリコーン組成物に、ウレインド基含有オルガノアルコキシラン又はその部分加水分解・縮合物を、接着性向上剤として配合することにより、種々のエアバッグ基布に対して優れた接着性を有し、気密性及び機械的特性に優れる硬化皮膜が形成され、コートされたエアバッグ基布の物理的特性を劣化させることができなく、柔らかい感触を付与し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、

(A) 皮膜形成性シリコーンエマルジョン 不揮発分に換算して 100重量部

(B) ウレインド基含有オルガノアルコキシラン又はその部分加水分解・縮合物 0.1 ~ 20重量部を含有することを特徴とするエマルジョン型シリコーン組成物、及び上記エマルジョン型シリコーン組成物の硬化皮膜を形成したエアバッグ基布を縫製してなるエアバッグに関するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明に用いられる成分(A)の皮膜形成性シリコーンは、本発明の組成物の主剤となる成分であり、一般にエマルジョンとして使用され、水が除去されることによって硬化し、ゴム弾性を有する皮膜を形成する成分である。成分(A)の皮膜形成性シリコーンエマルジョンとしては、特に組成は限定されず、硬化してゴム弾性を有するシリコーンゴムの皮膜を形成するものであれば何れのものでもよいが、中でもコロイダルシリカとポリオルガノシリコサンを同時に乳化重合することにより得られる、皮膜形成性のシリコーンエマルジョン（特開平3-281536号公報、特開平3-281537号公報、特開平3-281538号公報参照）が好ましく使用される。成分(A)の好ましいものとしては、具体的には以下のものが例示される。

(A-1) (a) コロイダルシリカのコア80~5重量%

(b) 平均組成式

R_aSiO_{n-a} ... (1)

(式中、Rは水素原子または炭素数1~8の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基、aは1.80~2.20の数)で表されるポリオルガノシリコサンのシェル20~95重量%からなるコロイダルシリカシリコーンコアシェル体100重量部。

(A-2) 硬化触媒 0~5重量部、

(A-3) 乳化剤 1~20重量部、

(A-4) 水 50~1000重量部

から成る皮膜形成性エマルジョン。

【0007】ここで、(A-1)(b)におけるRの非置換の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、デシル基などのアルキル基、ビニル基、アリル基、イソブロペニル基、ホモアリル基、5-ヘキセニル基、7-オクテニル基などのアルケニル基、フェニル基、ナフチル基、キセニル基などのアリール基、β-フェニルエチル基、ビニルフェニル基、1-(ビニルフェニル)エチル基、2-(ビニルフェニル)エチル基などのアラルキル基、シクロヘキシル基、シクロヘンチル基などのシクロアルキル基などが例示される。また、Rの置換の炭化水素基としては、上記非置換有機基の水素原子をフッ素や塩素のようなハロゲン原子で置換した基が挙げられ、具体的には、3,3,3-トリフルオロプロピル基、3-フルオロプロピル基などが例示される。

【0008】(A-2) の硬化触媒としては、シリコーンゴ

ム組成物の硬化触媒として知られているものが使用でき、縮合反応触媒、付加反応触媒、ラジカル反応触媒などが例示される。縮合反応触媒は、アルコキシシリル基などの加水分解性基とシラノール基などの間の加水分解・縮合反応、あるいはハイドロジェンシリル基とシラノール基などの間の脱水素縮合反応の触媒となるもので、アルキルスズ有機酸塩、亜鉛有機酸塩などの金属有機酸塩、テトラブチキシチタンなどの有機金属アルコート、n-ブチルアミン、イミダゾールなどのアミン類などの触媒が例示され、中でもアルキルスズ有機酸塩が好ましく、特にジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズジラウレートなどのジアルキルスズジカルボキシレートが好ましく使用される。付加反応触媒は、ハイドロジェンシリル基とエチレン性不飽和基との間の付加反応の触媒となるもので、コバルト、リジウム、ニッケル、バラジウム、白金などの化合物が例示され、中でも白金系化合物が好ましく、塩化白金酸、塩化白金酸をアルコールやケトンに溶解させたもの、塩化白金酸とオレフィン類との錯化合物、塩化白金酸とアルケニルシリコキサンとの錯化合物、塩化白金酸とジケトンとの錯化合物、白金黒および白金を担持させたものが例示される。ラジカル反応触媒は、ラジカル反応による硬化の触媒となるもので、有機過酸化物が使用され、ジアシルペーオキサイド、ジアルキルペーオキサイド、ペーオキシケタール、アルキルペーオキシケタール、ペーオキシケターペノートなどが例示され、中でも1時間半減期温度が25~100°Cの範囲にあるものが好ましく使用される。これらの硬化触媒は、(A-1)100重量部に対して0~5重量部、好ましくは0.001~2重量部、特に好ましくは0.01~1重量部を使用される。

【0009】上記したシリコーンエマルジョンにおいて、更に好ましい形態のものとしては、以下のものが例示される。

①； (A-1)(b) のRとして水素原子を式(I)の置換基中に0.5~50モル%含有し、(A-2)の硬化触媒が縮合反応触媒であるもの。

②； (A-1)(b) のRとしてエチレン性不飽和基を式

(I)の置換基中に0.01~25モル%含有し、(A-2)の硬化触媒が付加反応触媒またはラジカル反応触媒であるもの。

③； (A-1)(b) のシェルとして水酸基を含有し、(A-2)の硬化触媒が縮合反応触媒であるもの。

④； ①において、更に(b)が水酸基を含有するもの。

⑤； ②において、更に(b)のRとして水素原子を0.02~50モル%含有し、(A-2)の硬化触媒が付加反応触媒であるもの。

【0010】更に、(A-1)~(A-4)成分の他に以下の(A-5)成分を配合した組成物も使用され得る。

(A-5) 平均組成式

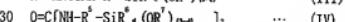
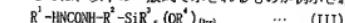


… (II)

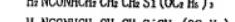
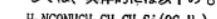
10

(式中、R'は水素原子または炭素数1~8の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基、bは1~3の数)で表示され、分子中に水酸基を含有し得るポリオルガノシリコキサンここで、R'の炭化水素基としては、前記Rと同様のものが例示される。(A-5)はシリコーンエマルジョンの形態が②または③の場合に併用することが好ましく、中でもR'として水素原子を0.05~50モル%含有し、エチレン性不飽和基及び水酸基を含有せず、bが1.8~2.2で、25°Cでの粘度が10~10,000cStのものが、(A-1)100重量部に対して好ましくは0.01~20重量部使用される。なお、(A-5)を②の場合に併用するときは、(A-2)の硬化触媒としては付加反応触媒を使用することが好ましい。本発明の成分(A)のシリコーンエマルジョンは、公知の方法で調製すればよく、例えば前記した(A-1)~(A-4)、さらには必要により(A-5)あるいはその他の成分を乳化することにより得られ、各成分の添加順序や各成分を分割して添加する条件などは適宜選択して行うことができる。

【0011】本発明に使用される(B)成分は、本発明の組成物を、各種基材、特にエアバッグ基布として用いられる6、6-ナイロンなどに対する接着性に優れたものとするために、必須とされる成分であり、ウレイド基含有オルガノアルコキシラン又はその部分加水分解・縮合物である。尚、ウレイド基は一般に、-NH-CO-NH-で示される基を指すが、本発明においては-NH-CO-NH-で示されるウレイエン基を含有するものも成分(B)として使用され得る。ウレイド基含有オルガノアルコキシランとしては、以下の一般式で示されるものが例示される。

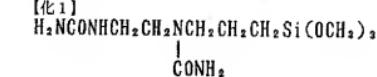


ここで、R'、R²、R³、R⁴およびR⁵は水素原子または炭素数1~8の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基、R²およびR³は炭素数1~8の2価の炭化水素基、cおよびdは0、1または2を示す。1価の炭化水素基としては、前記Rと同様のものが例示され、中でもアルキル基が好ましく、特にメチル基、エチル基、プロピル基が好ましい。2価の炭化水素基としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基などが例示される。これらの中でも、エマルジョンへの分散性がよく、少量の添加量で効果があることから、水溶性のものが好ましく、例えば(I)式で¹が水素原子のものが好ましい。成分(B)としては、具体的には以下のものが例示される。



【0012】

【化1】

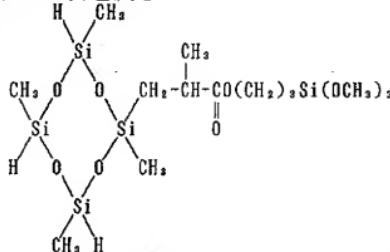


50 【0013】(CH₂)_nNCONHCH₂CH₂CH₂Si(CH₂)₃



成分(B)の配合量は、成分(A)の不揮発分の100重量部に対して0.1～20重量部、好みくは0.5～10重量部、特に好みくは1.0～5.0重量部である。配合量が0.1重量部未満では基材との接着性を向上させる効果が十分でなく、また20重量部を超えると基材としてエアバッグ基布を使用した場合に、エアバッグ基布が固くなり、柔軟性が損なわれるからである。

[0014]本発明の組成物には、更に補強用の充填剤、安定剤、顔料、改質剤、難燃剤などの併用も支障ない。さらに、コーティングしやすい粘度にするために増粘剤を使用したり、あるいはさらには水で希釈したりしても支障ない。たとえば、難燃剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸亜鉛などが例示される。さらに、本発明の組成物のエアバッグ基布などへの*



[0016]などを挙げることができる。これらの有機ケイ素化合物は、単独もしくは2種以上混合して用いることができ、そのまま本発明の調製時に配合してもよく、あるいは別途乳化剤でエマルジョンとして調製して、本発明の組成物に配合すればよい。

[0017]本発明のエマルジョン型シリコーン組成物は、成分(A)のシリコーンエマルジョンを調製した後に、成分(B)およびその他の添加剤を混合攪拌して均一にすることにより得られる。成分(B)およびその他の添加剤を配合する場合は、そのまままで成分(A)と混合してもよく、あるいは乳化剤で成分(A)とは別にエマルジョンとして調製して、成分(A)と混合してもよい。あるいはさらには、本発明の成分(A)を調製する場合に、成分(A)の原料成分といっしょに成分(B)およびその他の成分を混合してもよい。本発明のエマルジョン型シリコーン組成物においては、接着性向上などの効果が良好に発現することから、成分(A)のエマルジョンを調製した後に、成分(B)を混合することが好ましく、特に成分(B)をそのまままで混合することが好ましい。他の成分を配合する場合においても、接着助剤を配合する場合は、成分(B)と同様な方法で混合することが好ましい。

[0018]本発明の組成物の基材への処理は、例えば各種のエアバッグ用基布などの基材に、ディップコー

*接着性をより向上させるため、成分(B)のウレアイト基含有オルガノアルコキシラン又はその部分加水分解・縮合物と併用して、1分子中に炭素官能基と加水分解性基を併せ持つ有機ケイ素化合物などの公知の接着助剤を本発明の組成物に添加しても支障ない。このような有機ケイ素化合物としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシラン、3-アミノプロピルトリメトキシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシラン、3,4-エボキシクロヘキシルエチ

10 ルトリメトキシラン、3-メルカブトプロピルトリメトキシラン、3-クロロプロピルトリメトキシラン及び下記構造式で示される有機ケイ素化合物

[0015]

[化2]

ト、スプレー塗装、刷毛塗り、ナイフコート、ロールコート等の方法によって塗装し、水を乾燥除去し、室温で10分～数時間放置するか、基材に応じて若干の加熱を行って硬化させることにより行われる。本発明の組成物は各種の基材の処理に使用でき、例えば、ナイロン、ポリエチレン、アクリル、ポリカーボネート、ポリオレフィン、エポキシ、ABS樹脂を始めとして各種の材質からなる、繊維、パッキング材、ウエザーストリップ、各種ゴム製品などの各種の物品に使用できる。また良好な接着性を有し、基材の柔軟性を損なうことがなく、処理面のブロッキングなどがないことから、繊維の処理に好ましく使用され、特にナイロンなどを基材とするエアバッグなどの処理に好ましく使用される。

[0019]

[発明の効果]本発明のエマルジョン型シリコーン組成物によれば、各種基材、特にエアバッグ用基布に処理した場合に、従来の接着性向上剤に比べて添加量が少量で接着性向上の効果があり、硬化して得られるゴム皮膜の柔軟性や機械的強度を低下させることなく、基材であるエアバッグ用基布などの柔軟性を損なうことがないという特徴がある。しかも、本発明の成分(B)の接着性向上剤そのものが中性であるために、アルコキシランの縮合を促進することがなく、本発明の組成物が安定性

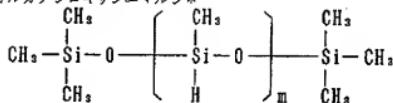
の良好なものとなり、また作業性が著しく向上し、さらにはエアパッking基材などの基材を劣化させることがないために、処理して得られる基材の品質向上が可能となる。また本発明の組成物はエマルジョン型であり、そのため塗工液の粘度を低いものに調整でき、塗工時の作業性が改善される。そして、水分が徐々に蒸発することにより、複雑な形状においても、その表面の形状に沿ったゴム皮膜が形成され、ゴム面同士が接触した際のブロッキングを起こすことがないという特徴を有する。また、水を分散媒とするエマルジョンであり、有機溶剤を使用しないため、作業時の安全性に優れ、環境衛生上も好ましく使用され、またゴムやプラスチックなどの基材を膨潤や侵食する心配がないという特徴を有する。

【0020】

【実施例】以下、実施例および比較例を挙げ、本発明を詳述する。なお、実施例中の「部」はすべて「重量部」を、「%」はすべて「重量%」を示す。

調製例1

酸性コロイダルシリカスノーテックスOL（日産化学工業（株）製、平均粒子径84nm、 SiO_2 20.66%、 Na_2O 0.019%、pH 2.78)1000部、蒸留水 470部、ドデシルベンゼンスルホン酸 8.4部の混合液中に、オクタメチルシクロテトラシロキサン210部を加え、ホモミキサーにより予備攪拌した後、ホモジナイザーにより300kgf/cm²の圧力で2回通すことにより、乳化、分散させた。この混合液をコンデンサー、窒素導入口および攪拌機を備えたセパラブルフラスコに移し、攪拌混合しながら85℃で5時間加熱し、5℃で48時間冷却することによって重合を完結させた。次いで、このポリオルガノシロキサンエマルジ



m = 6 0

【0022】を加え、ホモミキサーにより予備攪拌した後、ホモジナイザーにより300kgf/cm²の圧力で2回通すことにより乳化分散させ、硬化剤とした。次に上記調製した主剤100部（固形分24%）に対し、硬化剤（固形分24%）を0.40部およびジブチルズズジラウレートの50%水性エマルジョン（ジブチルスズジラウレート50部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5部及び蒸留水45部にて調製）0.24部、増粘剤HPC（ヒドロキシプロピルセルロース グレードM、日本曹達（株）製）1.0部を25℃にて添加し、混合攪拌することにより、シリコーン水性エマルジョン組成物を得、調製液1とした。

【0023】調製例2

酸性コロイダルシリカスノーテックスOL 1000部、蒸留水 470部、ドデシルベンゼンスルホン酸 8.4部の混合液

* ヨンを炭酸ナトリウム水溶液でpH7に中和し、重合を終わらせた。これを主剤とした。得られたポリオルガノシロキサン中のオクタメチルシクロテトラシロキサンの重合率は99.6%であった。また、前記ポリオルガノシロキサンがコロイダルシリカーサリコーンコアシェル体であるということが、動的光散乱法に基づく粒径解析および電子顕微鏡観察により確認できた。すなわち、レーザー粒径解析システム（大塚電子（株）製LPA-3000 S/3100）を用いて粒径解析したところ、原料コロイダルシリカの84nm付近にピークを持つ單一分散の粒径分布が完全に消失し、153nm付近にピークを持つ單一分散の粒径分布が新たに現れた。さらに、電子顕微鏡により観察したところ、シリコーン粒子像のみが確認され、原料シリカ粒子像は全く観察されなかった。一方、このコアシェル体エマルジョンの一部を多量のアセトン中に投入し、コアシェル体を析出させ、濾別後、真空乾燥機で50℃、12時間乾燥し、コアシェル体凝集物を得た。そして、このコアシェル体凝集物の元素分析、IRおよび¹H、²⁹Si-NMR分析の結果、シリコーンシェル部の割合は49.2%であった。また、前記コアシェル体をグラフト重合体とみなした場合のグラフト率およびグラフト効率はそれぞれ40.2%であった。また、ポリオキシエチレン(18)ノニルフェニルエーテル（日光ケミカルズ（株）製、NIKKOL NP-18 TX : HLB 19) 2.0部と蒸留水 320部との混合液中に下記式で示される粘度265Stのポリメチルハイドロジェンシリコサン 100部

【0021】

【化3】

中に、オクタメチルシクロテトラシロキサン 210部および1,3,5,7-テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン1.2部を加え、ホモミキサーにより予備攪拌した後、ホモジナイザーにより300kgf/cm²の圧力で2回通すことにより、乳化、分散させた。この混合液を用いて調製例1と同様に乳化重合を行った。得られたポリオルガノシロキサン中のオクタメチルシクロテトラシロキサンおよび1,3,5,7-テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサンの重合率は99.4%であった。また、得られたポリオルガノシロキサンがコロイダルシリカーサリコーンコアシェル体であることが、調製例1と同様に確認できた。また、同様にシリコーンシェル部の割合は49.7%であり、グラフト率およびグラフト効率はそれぞれ41.7%であった。これを主剤とした。この主剤 100部

(固形分24%)に対し、調製例1の硬化剤(固形分24%)を0.40部および塩化白金酸-オレフィン錯塩のO/W型エマルジョン(白金含有量3重量%)0.05部、増粘剤IPC(ドロキシプロピルセルロース グレードM、日本曹達(株)製)1.0部を25°Cにて添加し、混合攪拌することにより、シリコーン水性エマルジョン組成物を得、調製液2とした。

[0024] 実施例1~6、比較例1~11

調製例1、2で得られた調製液1、2に、表1に示す各種の炭素官能性アルコキシランを表1に示す量添加し、均一に混合してエマルジョン型コーティング組成物を調製した。このコーティング組成物を6.6-ナイロン布(420D平織)へ塗布量が60 g/m²になるようにコーティングした。次にオーブンにて以下の様に処理し、シリコーンゴム硬化皮膜を形成させた布を得た。

90°C×5 min → 170°C×2 min

得られた皮膜形成布を用いて、接着性および機械的強度、柔軟性を以下のように評価した。これらの評価は、皮膜形成布の塗布初期のもの、および120°Cで2週間加熱(耐熱試験)後のものについて行った。

・接着性および機械的強度

6.6 ナイロン布へコーティングされたゴム皮膜のナイロン布への接着性および機械的強度(コーティングされ

たナイロン布を指で強くしごき、接着の悪いものは、もしもくは機械的強度に劣るものは、コーティング面のゴム皮膜から剥離、脱落がおきる)を観察し、次の3段階で評価した。

◎; コーティング面からゴム皮膜の脱落等がなく、優れた接着性、機械的強度を示す。

△; コーティング面からゴム皮膜がわずかに脱落、剥離を生ずる。

×; コーティング面からゴム皮膜が脱落する。

10 ・柔軟性

シリコーンゴム皮膜の形成されたナイロン布の柔軟性を、カトーテック(株)製純曲げ試験機(KES-FB2)で評価した。結果を測定値で示す。この数値が小さいほど柔軟性に優れる。

・耐熱試験

シリコーンゴム皮膜の形成されたナイロン布を120°Cのオーブンに2週間入れて加熱した後に、初期の状態に対する外観の変化、上記の接着性および機械的強度、柔軟性の評価を行った。尚、外観の変化は少ないほうが耐熱性に優れている。

[0025]

【表1】

実施例 比較例												
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
組成	実験1	100	100									
	実験2			100	100	100	100	100	100	100	100	100
	アーベリドプロピルトリエトキシシラン	1.0	5.0	1.0	5.0		0.05	25				
	ワレイドシリコン					1.0	5.0					
	アーミノプロピルトリエトキシシラン								1.0	5.0		
	アーベリシドシリコンプロピルトリエトキシシラン										1.0	5.0
	アーメタクリロシドシリコンプロピルトリエトキシシラン											1.0
	アリルトリエトキシシラン											
初期	接着性および強度強度	◎	◎	◎	◎	◎	×	△	△	◎	×	×
評期	ナイロン形接着性 (gr · cm ² /cm)	0.90	1.25	1.00	1.45	1.20	1.05	—	250	1.05	1.45	—
	外観の変化 (初期時)	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	—
120 °C ×2 時間	接着性および強度強度	◎	◎	◎	◎	◎	—	×	△	◎	—	—
	ナイロン接着性 (gr · cm ² /cm)	1.00	1.40	1.15	1.65	1.30	1.70	—	1.30	1.05	—	—

4) D-C(四丁基銅ジメチルカルバニウム)I₂

※ 接着性および強度強度が「X」の時は、その後の測定せず